

(43) Date of publication of application: 15.02.94

C23C 18/31
G01N 21/35
G01N 33/20

(71) Applicant: **ISHIHARA CHEM CO LTD**

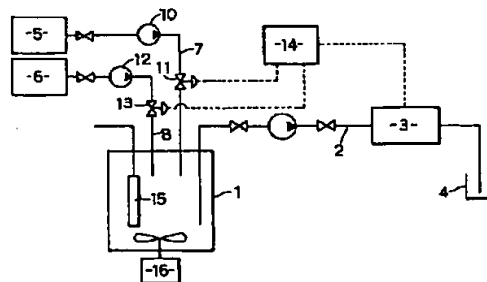
(72) Inventor: NISHIKAWA TETSUJI
HAGA MASAKI
NAWAFUNE HIDEMI
MIZUMOTO SHOZO

reducing agent from supply sources 5, 6.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

PURPOSE: To speedily analyze the concentrations of components and to simply execute the automatic control of an electroless plating bath by detecting a reducing agent and a complexing agent in the plating bath by an infrared spectroscopic method and calculating and replenishing the necessary quantity thereof.

CONSTITUTION: The electroless plating bath consisting essentially of a metallic salt, a complexing agent forming a complex salt with the metal and a reducing agent are stored in the electroless plating bath 1. A sample of the plating bath is sent to an infrared spectroscopy unit 3 to detect the absorbancy thereof in the infrared region. The concentrations of the complexing agent and the reducing agent in the plating bath are calculated in a controlling means 14 based on the detected absorbancy. The necessary quantity is obtained by comparing each of the calculated concentrations with a set concentration for each thereof. Solenoid valves 11, 13 are controlled based on the necessary quantity, thereby replenishing the necessary quantity of the complexing agent and the



(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-41764

(43)公開日 平成6年(1994)2月15日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 18/31	D			
G 0 1 N 21/35	Z	7370-2 J		
33/20	Q	7906-2 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 7 頁)

(21)出願番号 特願平4-218634

(22)出願日 平成4年(1992)7月23日

(71)出願人 000197975

石原薬品株式会社

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号

(72)発明者 西川 哲治

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

(72)発明者 芳賀 正記

兵庫県神戸市兵庫区西柳原町5番26号 石原薬品株式会社内

(72)発明者 縄丹 秀美

大阪府高槻市真上町5丁目38-34

(72)発明者 水本 省三

兵庫県神戸市灘区大土平町2丁目4-9

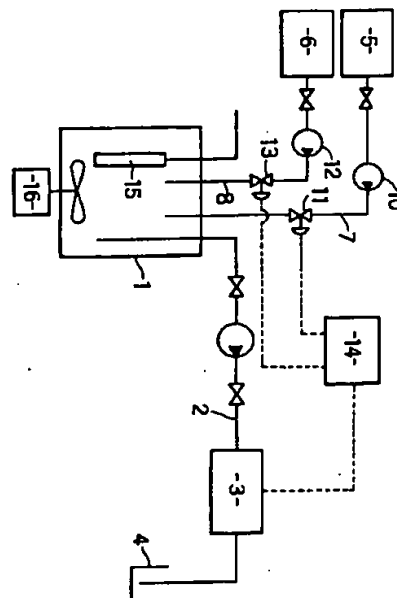
(74)代理人 弁理士 豊永 博隆

(54)【発明の名称】 無電解メッキ浴の自動管理方法

(57)【要約】

【目的】 無電解メッキ浴の自動管理方法に関し、無電解メッキ浴中の還元剤や錯化剤の濃度を速やかに分析して、当該メッキ浴を簡便に自動管理する。

【構成】 金属塩、この金属と錯塩を形成する錯化剤並びに還元剤を主成分とする無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤を検出対象とし、これらの成分の赤外領域での吸光度を検出して、当該成分の算出濃度をその設定濃度に比較して必要量を求め、無電解メッキ浴に補填する。迅速に処理できる赤外分光法を利用して還元剤及び錯化剤の吸光度を検出し、タイムラグのほとんどない状態でこれらの成分濃度を捕捉するので、メッキ浴を簡便且つ良好に濃度管理できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属塩、この金属イオンと錯塩を形成する錯化剤並びに還元剤を主成分とする無電解メッキ浴中の特定成分を検出対象として、当該検出に基づく特定成分の算出濃度を特定成分の設定濃度に比較して特定成分の必要量を求めて、特定成分の当該必要量を無電解メッキ浴に補填する無電解メッキ浴の自動管理方法において、

上記特定成分が無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤であり、各特定成分の検出対象が赤外分光法による吸光度であって、当該赤外分光法による検出吸光度に基づいて得られた還元剤及び錯化剤の各必要量を無電解メッキ浴に補填することを特徴とする無電解メッキ浴の自動管理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は無電解メッキ浴の自動管理方法に関し、無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤の各吸光度を赤外分光法で検出することに基づいて、簡便且つ迅速に無電解メッキ浴を自動管理できるものを提供する。

【0002】

【従来の技術】無電解メッキ浴中の還元剤成分などを濃度管理する従来技術としては、例えば、次亜リン酸塩を還元剤とした場合、金属析出に伴い生成した亜リン酸イオンを細管式等速電気泳動法を利用してバッチ方式で行うことが知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記電気泳動法による分析には次の問題点がある。

(1)電気泳動装置の分析処理だけで30分以上を費やすうえ、無電解メッキ浴から得たサンプリング液を希釈するなどの前処理を必要とするため、サンプリングから分析終了までには相当の時間を要し、メッキ浴組成の変動に対する還元剤の補填が遅れて、濃度管理の精度がきわめて悪い。即ち、当該電気泳動分析では、サンプリング時点と補填時点との間のタイムラグが大きくて、メッキ浴の現時点分析が困難であるうえ、前処理を必要とする点でも操作が煩雑である。

【0004】(2)バッチ方式には利用できるが連続方式には利用し難いので、電気泳動法はメッキ浴の自動管理には適さない。

(3)試料溶液に対応したリーディング液やターミナル液の選択が容易でなく、条件設定が困難である。そのうえ、試料溶液はイオン化する成分に制限されるので、電気泳動分析は利用の幅が狭い。

本発明は、無電解メッキ浴中の還元剤や錯化剤の濃度を速やかに分析して、当該メッキ浴を簡便に自動管理することを技術的課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは無電解メッキ浴の成分分析に赤外分光法を適用して、メッキ浴中の還元剤や錯化剤の赤外領域での各吸光度を検出し、これに基づいて無電解メッキ浴中の当該所定成分の濃度を自動管理することを着想し、本発明を完成した。即ち、本発明は、金属塩、この金属イオンと錯塩を形成する錯化剤並びに還元剤を主成分とする無電解メッキ浴中の特定成分を検出対象として、当該検出に基づく特定成分の算出濃度を特定成分の設定濃度に比較して特定成分の必要量を求めて、特定成分の当該必要量を無電解メッキ浴に補填する無電解メッキ浴の自動管理方法において、上記特定成分が無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤であり、各特定成分の検出対象が赤外分光法による吸光度であって、当該赤外分光法による検出吸光度に基づいて得られた還元剤及び錯化剤の必要量を無電解メッキ浴に各々補填することを特徴とする無電解メッキ浴の自動管理方法である。

【0006】上記無電解メッキ浴は、そのまま直接的に赤外分光法の検出対象としても良いし、無電解メッキ浴から採取し、又は移送管などで導いた試料溶液を検出対象としても差し支えない。上記無電解メッキ浴を構成する金属塩は、ニッケル、銅、パラジウム、金、スズ、コバルト等の塩が好ましく、当該各金属塩の単独成分に限らず、これらの複合成分(即ち、2成分系やそれ以上の多成分系金属塩)、又は当該単独成分とこれら以外の金属塩の組み合わせでも差し支えない。例えば、2成分系としては、ニッケル-パラジウム、スズ-鉛、ニッケル-コバルトの複合金属塩などが挙げられる。上記無電解メッキ浴中における金属塩の濃度は0.0001~1mol/l程度が好ましい。上記還元剤は、次亜リン酸、次亜リン酸ナトリウムなどの次亜リン酸塩、亜リン酸及びその塩、ホルマリン、ヒドラジン、ジメチルアミンボラン、水素化ホウ素ナトリウムなどの水素化ホウ素化合物等が好ましい。当該還元剤の濃度は0.0001~1mol/l程度が好ましい。

【0007】上記錯化剤は、無電解メッキ浴の金属イオンを安定化させて金属の析出を円滑にするものであり、下記の(1)~(4)などが好ましい。

(1)エチレンジアミン四酢酸(EDTA)、エチレンジアミン四酢酸二ナトリウム塩(EDTA・2Na)、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸(HEDTA)、ジエチレントリアミン五酢酸(DTPA)など。

(2)ニトリロ三酢酸(NTA)、イミノジ酢酸(IDA)、イソブチルアミン、エチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミンなど。

(3)チオ尿素及びその誘導体、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジリン酸、1-ヒドロキシエチリデン-1,1-ジリン酸三ナトリウム塩、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸及びクエン酸塩を初めとするこれらの金属塩など。

(4)グリシン、アラニン、ロイシン、グリシル-リジンな

どのアミノ酸及びその金属塩。

当該錯化剤の濃度は、モル濃度換算で前記金属塩成分の 0.5~50 倍程度が好ましい。

【0008】上記無電解メッキ浴は金属塩、還元剤及び錯化剤の任意の組み合わせをいい、各成分が単独成分として組み合わせられたメッキ浴でも良いし、各成分の少なくとも一つが複合成分であっても差し支えない。上記還元剤の算出濃度とは、無電解メッキ浴中の還元剤成分を赤外分光法により検出した吸光度から、後述の如くランベルト・ベールの法則に基づいて算出された濃度をいう。上記還元剤の設定濃度とは、無電解メッキ浴中の還元剤の当初設定濃度を最適濃度として、この最適濃度に基づいたメッキ反応進行時における還元剤の許容下限濃度をいう。具体的には、最適濃度から 10% 程度低下した濃度を還元剤の設定濃度を選択することが好ましい。上記錯化剤の算出濃度及び設定濃度は、当該還元剤の場合に準じる。従って、錯化剤の設定濃度も最適濃度から 10% 程度低下した濃度が好ましい。

【0009】

【作用】無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤の官能基はほとんどの場合、赤外領域の吸収を持つ。例えば、次亜リン酸塩を還元剤とする場合には次亜リン酸イオンが、また、グリシンを錯化剤とする場合にはカルボン酸イオンが赤外領域に強い吸収を持つ。また、吸光度と当該成分濃度の関係は、ランベルト・ベールの法則に従って次式で表される。

$$A = \varepsilon \cdot [M]$$

(式中、A は吸光度、 ε はモル吸光係数、[M] は成分の濃度である。)

従って、無電解メッキ浴中の還元剤成分に着目すると、この還元剤成分の吸光度を赤外分光法により検出することにより、ランベルト・ベールの法則に基づいてその対応濃度が算出されるため、タイムラグのほとんどない現時点での濃度が分析できる。これを当該還元剤成分の設定濃度(即ち、浴中での許容下限濃度)と比較して、その不足分を必要量として無電解メッキ浴に補填すれば良い。また、錯化剤成分の補填態様は上記還元剤のそれに準じるが、錯化剤は実際には浴中で金属成分と錯塩を形成しており、その状態で吸光度を測定される。

【0010】一方、無電解メッキ浴中の金属成分に関しては、原子吸光分析などを利用した濃度管理が知られているので、当該方式を還元剤及び錯化剤の赤外分光分析に基づく濃度管理と組み合わせて、メッキ浴中の主要成分の全体を自動管理することも考えられるが、上記比色分析は冒述の電気泳動分析と同様にバッチ方式であり、自動管理には適さない。ところが、無電解メッキ処理は金属塩を還元剤で金属に還元・析出することを基本的なメカニズムとするので、還元剤成分の濃度変化を追跡することで金属成分濃度を化学量論的に捕捉することができる。従って、還元剤の吸光度を検出する本発明方法に

より、金属成分の不足量も容易に算出できるので、前記の原子吸光分析などの方式を組み合わせなくとも、赤外分光分析だけでメッキ浴中の主要成分の全体を良好に自動管理できる。

【0011】以上より、本自動管理方法の概要を述べたが、その具体的な管理システムを図 1 の無電解メッキ浴の自動管理装置の概略系統図に基づいて以下に説明する。本自動管理装置は、無電解メッキ浴槽 1 と、赤外分光器 3 と、赤外分光器 3 への試料移送機構 2 と、還元剤及び錯化剤の補填機構 7・8 と、これらを統合制御する制御手段 14 とから構成される。上記無電解メッキ浴槽 1 から導出した試料移送管 2 に赤外分光器 3 を介在させ、試料移送管 2 の出口にドレン槽 4 を配置する。還元剤供給源 5 及び錯化剤供給源 6 を各々補給管 7・8 を介して無電解メッキ浴槽 1 に並列接続し、還元剤補給管 7 に搬送ポンプ 10 及び電磁弁 11 を介在させ、錯化剤補給管 8 に搬送ポンプ 12 及び電磁弁 13 を介在させる。符号 15 は被メッキ物(例えば、鉄板)、符号 16 は攪拌器である。

【0012】上記赤外分光器 3 を CPU から成る制御手段 14 を介して各電磁弁 11・13 に連動して、下記の(1)~(3)の操作を行うように構成する。

(1) 赤外分光器 3 により試料溶液中の特定成分の吸光度を検出し、制御手段 14 により当該検出吸光度に基づいて算出された濃度 [M] を当該特定成分の設定濃度 [M₀] に比較する。

(2) [M] < [M₀] の場合、制御手段 14 から電磁弁 11 (13) に開弁信号が出力されて、特定成分の必要量を供給源 5 (6) から補給管 7 (8) を介して無電解メッキ浴槽 1 に補填する。

(3) [M] ≥ [M₀] の場合、制御手段 14 から電磁弁 11 (13) に閉弁信号が出力されて、供給源 5 (6) から無電解メッキ浴槽 1 への補填はない。

【0013】

【発明の効果】

(1) 赤外分光法の利用により無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤の吸光度を検出するので、タイムラグのほとんどない状態で当該特定成分の現時点濃度を容易に捕捉できる。従って、前記電気泳動方式による濃度管理のように、分析に手間取って補填に遅れが出るという弊害はなくなる。また、赤外分光法の処理操作は基本的には試料溶液を吸光度セルに送液するだけなので、電気泳動法のように前処理などの煩瑣な操作やリーディング液などの選択操作が要らないうえ、分析対象の制約もほとんど受けない。しかも、例えば、フーリエ変換赤外全反射法(以下、FT-IR-ATR 法という)などを利用すると、成分の検出精度が高まり、補填量を精確に制御できる。この結果、無電解メッキ浴中の還元剤及び錯化剤の不足量(メッキ反応に伴う減少量、及びくみ出しに伴う散逸量の両方を含む)を迅速且つ簡便に補填できるので、メッ

キ浴を適正な成分濃度領域に自動管理して、良質なメッキ被膜を得ることができる。

【0014】(2)赤外分光法により吸光度から還元剤の算出濃度が求められると、この濃度に基づいて化学量論的に無電解メッキ浴中の金属成分濃度も捕捉できるので、間接的に金属成分の不足量を補填することもできる。従って、本赤外分光分析を適用すると、還元剤及び錯化剤の濃度管理のみならず、無電解メッキ浴の主要成分全体の管理も自動的に行える。

【0015】

【実施例】実施例を順次説明する。

《実施例1》本実施例は、所定の無電解メッキ液に赤外分光法を利用することで、液中の還元剤及び錯化剤の濃度を捕捉できることを確認するとともに、当該赤外分光分析によるメッキ液の濃度管理とこれに基づく特定成分の補填処理をすることで、自動管理の実際の有効性を試験した。まず、下記の組成の無電解ニッケル・メッキ液を調製した。

NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.1mol/l
グリシン	0.3mol/l
NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	0.2mol/l

上記メッキ液により、pH4、液温80℃、処理時間10分間の条件で鉄板に無電解メッキを施すとともに、無電解メッキ反応に伴う液中の還元剤成分及び錯化剤成分の濃度変化をFT-IR-ATR法を利用して測定した。即ち、当該測定装置にはパーキンエルマー社製フーリエ変換赤外分光装置FT-IR-1650QSを使用し、分解能2cm⁻¹、積算回数10回とし、メッキ浴槽から導出した試料移送管中のメッキ液をZnSeセルに採取して、700~3200cm⁻¹の吸収スペクトルを測定した。また、吸光度セルには、吸光度対象成分の極大吸収波長に応じた透過フィルターを装着するとともに、常法に従って予め純水を吸光度セルに通してブランクの吸光度を測定しておいた。

【0016】そこで、実施例の第1段階として、試験的にメッキ開始後3分経過時点メッキ液の検出時点として、メッキ開始前と当該検出時点での還元剤と錯化剤の吸光度を赤外分光法により測定した。但し、無電解メッキ液中の上記成分の許容下限幅を10%に制限して、次亜リン酸ナトリウムの設定濃度(即ち、下限許容濃度)を0.18mol/lとし、グリシンの設定濃度を0.27mol/lとした。その結果、上記還元剤(即ち、次亜リン酸ナトリウム)は、波数1159cm⁻¹で次亜リン酸イオンに起因する極大吸収ピークを示し、その吸光度はメッキ開始前で0.210を示し、検出時点では0.176を示した。従って、メッキ液検出時点での還元剤濃度を当該吸光度とモル吸光係数から前記ランベルト・ベールの式に基づいて算出するとともに、当該算出濃度(0.168mol/l)を還元剤の設定濃度(0.18mol/l)に比較することで、その不足量が容易に求めら

れ、無電解メッキ液中の還元剤の濃度管理が可能なが確認できた。一方、上記錯化剤(即ち、グリシン)は、波数1579cm⁻¹でカルボン酸イオンに起因する極大吸収ピークを示し、その吸光度はメッキ開始前で0.202を示し、検出時点では0.178を示した。従って、錯化剤においても、上記還元剤と同様に、当該吸光度に基づいてメッキ液検出時点の錯化剤濃度(0.265mol/l)が算出できるので、これを対応する設定濃度(0.27mol/l)と比較することで、錯化剤の濃度管理が可能なが確認できた。

10

【0017】そこで、実施例の第2段階として、前記作用の項目で説明した自動管理装置を使用して、実際の濃度管理の有効性を試験した。即ち、上記無電解メッキ液を1分毎に赤外分光装置で吸光度を測定し、還元剤及び錯化剤の不足量をその度に間欠的に補填しながら、メッキの所要処理時間である10分間で濃度管理の1サイクルが完結し、続いて、次のサイクルに移行するように無電解メッキ液の当該自動管理装置を構成して、当該装置を使用して上記無電解メッキ液によるメッキ処理を5

20

サイクル実施した場合の次亜リン酸ナトリウム及びグリシンの吸光度変化を測定し、これに基づく補填調整濃度の変化を調べた。図2はその結果を示し、次亜リン酸ナトリウムの濃度は各サイクル終了時点でいずれも設定濃度0.18mol/l以上を保持しており、無電解メッキ液中の還元剤は適正に濃度管理されていることが判った。また、グリシンの濃度も各サイクル終了時点でいずれも設定濃度0.27mol/l以上を保持しており、無電解メッキ液中の錯化剤は適正に濃度管理されていることが判った。

30

40

【0018】尚、還元剤である次亜リン酸ナトリウム(NaH₂PO₂)自体はメッキ反応の進行に伴って亜リン酸ナトリウム(NaHPO₃)に酸化されるが、当該亜リン酸ナトリウムが無電解メッキ液中で増大すると、メッキ被膜中のリン含有量が増えてメッキの品質を低下させるので、メッキ液を希釈したり、電気透析にかけて亜リン酸塩を除去することが望まれる。ところが、この亜リン酸ナトリウムは亜リン酸イオンに基づく吸収ピークを赤外領域に持つので(1081cm⁻¹で極大を示す)、本実施例の赤外分光分析によればメッキ液中の亜リン酸ナトリウムの濃度まで容易に捕捉できる。図2にはこの亜リン酸ナトリウムの濃度も併記したが、これは上述の理由により算出できたものであり、本無電解メッキ液に赤外分光分析を適用すると、還元剤及び錯化剤の濃度管理だけではなく、亜リン酸ナトリウムまで含めた広い範囲の濃度管理が可能になる。

【0019】《実施例2》下記の組成の無電解ニッケル・メッキ液を調製した。

NiSO ₄ ・6H ₂ O	0.1mol/l
クエン酸ナトリウム	0.3mol/l
NaH ₂ PO ₂ ・H ₂ O	0.2mol/l

50

当該無電解ニッケル・メッキ液は上記実施例1のメッキ液中の錯化剤をグリシンからクエン酸ナトリウムに置き換えたものに相当し、処理時間などのメッキ条件は実施例1と全く同様であった。本実施例では、実施例1(の第2段階)で述べた自動管理装置を使用して上記無電解メッキ液によるメッキ処理を6サイクル実施した場合の次亜リン酸ナトリウム及びクエン酸ナトリウムの吸光度変化を測定するとともに、これに基づいて不足成分を補填して、メッキ液成分の濃度変化を調べた。但し、次亜リン酸ナトリウムの設定濃度は 0.18mol/l とし、クエン酸ナトリウムの設定濃度は 0.27mol/l とした。また、次亜リン酸ナトリウムは実施例1と同様に波数 1159cm^{-1} で極大吸収ピークを示し、クエン酸ナトリウムは、波数 1564cm^{-1} でカルボン酸イオンに起因する極大吸収ピークを示した。

【0020】図3はその結果を示し、次亜リン酸ナトリウムの濃度は各サイクル終了時点でいずれも設定濃度 0.18mol/l 以上を保持していたうえ、当初設定濃度の 0.2mol/l に近い数値もあり、無電解メッキ液中の還元剤はきわめて適正に濃度管理されていることが判った。また、クエン酸ナトリウムの濃度は各サイ

クル終了時点でいずれも設定濃度 0.27mol/l 以上を保持しており、無電解メッキ液中の錯化剤は適正に濃度管理されていることが判った。

【図面の簡単な説明】

【図1】無電解メッキ浴の自動管理装置の概略系統図である。

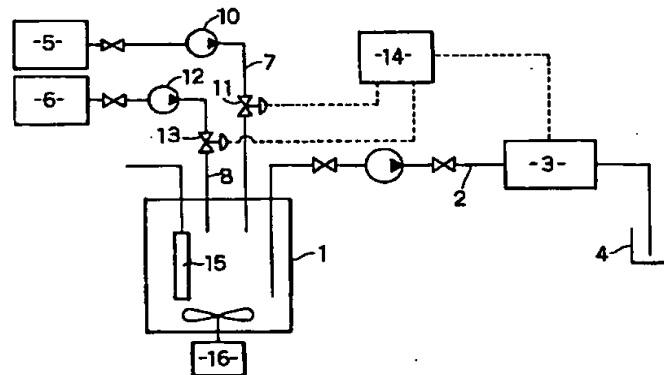
【図2】実施例1の濃度管理試験の結果を示す図表である。

【図3】実施例2の濃度管理試験の結果を示す図表である。

【符号の説明】

- 1 無電解メッキ浴槽
- 2 試料移送管
- 3 赤外分光器
- 5 還元剤供給源
- 6 錯化剤供給源
- 7 還元剤補給管
- 8 錯化剤補給管
- 11 7の電磁弁
- 13 8の電磁弁
- 14 制御手段

【図1】



【図2】

サイクル回数		メッキ 開始前	1	2	3	4	5
グリシン	濃度	0.3	0.271	0.275	0.279	0.285	0.287
	吸光度	0.202	0.182	0.185	0.188	0.192	0.193
NaH ₂ PO ₄	濃度	0.2	0.183	0.188	0.193	0.194	0.197
	吸光度	0.210	0.192	0.197	0.203	0.131	0.133
NaHPO ₄	濃度	0.006	0.023	0.038	0.053	0.072	0.089
	吸光度	0.017	0.065	0.108	0.150	0.204	0.252

濃度 = mol/l

【図3】

サイクル回数	メッキ 開始前	1	2	3	4	5	6
クエン酸 ナトリウム	濃度	0.294	0.289	0.285	0.281	0.277	0.296
	吸光度	0.229	0.224	0.217	0.214	0.211	0.226
NaH ₂ PO ₄	濃度	0.2	0.181	0.185	0.189	0.192	0.181
	吸光度	0.210	0.190	0.194	0.198	0.202	0.190
NaHPO ₄	濃度	0.006	0.025	0.041	0.057	0.074	0.088
	吸光度	0.017	0.071	0.116	0.161	0.209	0.297

濃度 = mol/l

